

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-179168

(43)Date of publication of application : 06.08.1987

(51)Int.Cl. H01L 31/08

(21)Application number : 61-020772 (71)Applicant : TODA KOJI
TDK CORP

(22)Date of filing : 31.01.1986 (72)Inventor : TODA KOJI
NIWA YASUO
TAKAHASHI KOJI

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high photovoltage by forming a conductive layer on an oxide of a specific composition.

CONSTITUTION: A conductive layer is formed on an oxide of a composition expressed by a z (PbO)-(1-z)(Cr_{1-y}By)2O₃, wherein 0.3≤z≤0.995, 0<y<0.95 and B denotes at least one of W, Mn and Mo. A photovoltage is created if (z) in the above composition is within the range of 0.3~0.995 and the photovoltage shows the highest value if (z) is near 0.8. Also, if (y) is within the range less than 0.95, the photovoltage is created and it shows the highest value if (y) is within the range of 0.2~0.3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-179168

⑫ Int. Cl. 4
H 01 L 31/08識別記号 庁内整理番号
A-6851-5F

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光電変換装置

⑮ 特願 昭61-20772

⑯ 出願 昭61(1986)1月31日

⑰ 発明者 戸田 耕司 横須賀市二葉1丁目49番18号
 ⑰ 発明者 丹羽 康夫 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内
 ⑰ 発明者 高橋 幸治 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内
 ⑰ 出願人 戸田 耕司 横須賀市二葉1丁目49番18号
 ⑰ 出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 ⑰ 代理人 弁理士 三澤 正義

明細書

1. 発明の名称

光電変換装置

2. 特許請求の範囲

(1) $z \text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_2 \text{O}_3$.但し、 $z : 0.3 \leq z \leq 0.995$, $y : 0 < y < 0.95$,

B : W, Mn 及び Mo の少なくとも一種、

で表わされる組成の酸化物に導電層を形成することを特徴とする光電変換装置。

(2) 前記 z が 0.8 近傍の値を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光電変換装置。(3) 前記 y が 0.2 ~ 0.3 の範囲の値を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光電変換装置。(4) 前記酸化物が $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_2 \text{O}_3$. $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_2 \text{O}_3$ 及び $\text{Pb}_3(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_2 \text{O}_6$ で表わされる酸化物を少なくとも一種含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光電変換装置。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、鉛とクロムとを含む酸化物によって構成される光電変換装置に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

光電変換装置としては p - n 又は p - n - p の導電型の半導体の接合、又は半導体と金属との接合を使用した光電変換装置が広く使用されていることは周知である。これらの光電変換装置は光をあてると自ら起電力を発生するので外部起電力の必要はない。

また本出願人は上述のような接合を使用することなく、酸化物誘電体材料の研究を行っていた過程で誘電体材料の光電変換現象を発見し、鉛とクロムとを含む酸化物に導電層を形成して成る光電変換装置を先に特願昭53-20583号(特開昭55-35874号)として出願した。この光電変換装置によると酸化物に入射した光は酸化物内で電流に変換され、導電層を経て光電変換装置の外部へ取出される。この酸化物が薄膜の場合は

入射光に対応して起電力を生じ光感応性を示し、また酸化物の厚さが大きい場合は蓄電気効果を示した。

しかしながらこのような従来の光電変換装置によって得られる光起電力は、値が小さいので用途が限定され、また大きな光起電力を必要とする場合には装置全体が大型となるのは避けられない。

(発明の目的)

本発明は、大きな値の光起電力が得られるようにした光電変換装置を提供することを目的とするものである。

(発明の概要)

上記目的を達成するための本発明は

$$z\text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_z\text{O}_3$$

但し、 $z : 0.3 \leq z \leq 0.995$ 、

$$y : 0 < y < 0.95$$

$\text{B} : \text{W, Mn}$ 及び Mo の少なくとも一種、

で表される組成の酸化物に導電層を形成してなることを特徴とするものである。

上記組成で z が $0.3 \sim 0.995$ の範囲内にあるとき光起電力の発生が見られ、 0.8 近傍にあるときその値は最大になることが確かめられた。また y が 0.95 以下の範囲にあるとき光起電力の発生が見られ、 $0.2 \sim 0.3$ の範囲のときその値は最大となる。

(発明の実施例)

以下本発明の実施例を説明する。

実施例 1

出発原料として酸化鉛 PbO 、酸化クロム Cr_2O_3 及び 6 値金属元素 B として例えば W の酸化物である酸化タンゲステン WO_3 を用い、

$z\text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{0.8}\text{W}_{0.2})_z\text{O}_3$ の組成比となる如く秤量した。この原料をポリエチレン製ボットで 10 ~ 15 時間湿式混合し、乾燥後 400 ~ 500 ℃で 2 時間にわたって仮焼成を行なった。仮焼成後ポールミルにて 10 ~ 15 時間粉碎を行ない粒径約 $1 \mu\text{m}$ 程度とした。この仮焼成粉末にバインダーを加え、1 ton/cm²で加圧成形した。更に成形体を 650 ~ 900 ℃にて 2 時間焼成し焼結体

を得た。次に焼結体を適当な寸法形状に加工し、例えば直径 20 mm、厚さ 1 mm の円板状の焼結片 (a) と、直径 20 mm、厚さ 0.1 mm の円板状の焼結片 (b) との 2 種類を用意し、各々の上下両面に電極となるアルミニウム膜を真空蒸着法により付着して、2 種類の光電変換装置を形成した。

また、前記 6 値金属元素として W 以外に Mn 及び Mo を用いこれらの酸化物である酸化マンガン MnO_2 及び酸化モリブデン MoO_3 を用いて、上記 W と同様に各々 2 種類の光電変換装置を形成した。

すなわち、W、Mn 及び Mo から成る金属元素を B としたとき、クロム酸化物 (Cr_2O_3) における Cr の位置を一部 B によって置換した一般式 $z\text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{0.8}\text{B}_{0.2})_z\text{O}_3$ で表される組成の酸化物を形成して、光電変換装置を形成した。さらに、これら酸化物の組成である鉛酸化物 (PbO) とクロム酸化物 $(\text{Cr}_{0.8}\text{B}_{0.2})_z\text{O}_3$ とにおける前者の占める割合 z (mol %) を数段階に変えて光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対し

て、波長 4,880 Å、レーザーパワー 20 μw/cm² のレーザー光線を照射し、直流電圧計によって光起電力を測定したところ第 1 表のような結果が得られた。

(以下省略)

第 1 表

 $z \text{PbO} - (1-z) (\text{Cr}_{0.8} \text{B}_{0.2})_2 \text{O}_3$

z	B		
	Mo	Mn	W
1.0	0 mV	0 mV	0 mV
0.9	4.71	6.01	7.20
0.8	6.01	6.85	7.82
0.7	5.67	5.57	7.32
0.6	4.19	4.68	6.51
0.5	2.78	3.16	3.98
0.4	1.42	1.77	1.83
0.3	0.28	0.28	0.28
0.2	0	0	0
0.1	0	0	0
0	0	0	0

同表から明らかなように、前記組成の酸化物において鉛酸化物(PbO)の割合 z を0.8(80 mol%)近傍に設定したとき、すなわちクロム酸化物 $(\text{Cr}_{0.8} \text{B}_{0.2})_2 \text{O}_3$ の割合 $(1-z)$ を0.2(20

mol%)近傍に設定したとき、光起電力は最大値が得られ、この値はWで7.82 mV/cm、Mnで6.85 mV/cm及びMoで6.01 mV/cmに達した。これらの値は従来の光電変換装置で得られる値0.08 mV/cm ~ 0.15 mV/cmと比較して、約7.5 ~ 9.8倍になっている。

次に、レーザー光線である入射光を遮断して光起電力を測定したところ、厚さが小の焼結片(a)から成るものの場合0となつたが、厚さが大の焼結片(b)から成るもののは0とならなかつた。すなわち、厚さが大の焼結片(b)によって構成される光電変換装置は蓄電気効果を有していることを示している。

また、鉛酸化物(PbO)の割合 z が0.3(30 mol%)以下になると光起電力は発生しないことを確かめた。同様にして、 z が0.995(99.5 mol%)以上になると光起電力の発生は見られなかつた。

実施例2

実施例1と同様にして、PbO、 Cr_2O_3 及び、酸化物として WO_3 、 MnO_2 及び MoO_3 を用い、それぞれ

$\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y} \text{W}_y)_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y} \text{Mn}_y)_2 \text{O}_4$ 及び
 $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y} \text{Mo}_y)_2 \text{O}_4$ すなわち一般式 $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_2 \text{O}_4$ となる焼結体($0 \leq y \leq 1$)を形成し、Crの位置におけるBの置換割合 y (mol%)を数段階に変えた複数種類の光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対して、第1実施例と同様にして光起電力を測定したところ第2表のような結果が得られた。

(以下余白)

第 2 表

 $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y} \text{B}_y)_2 \text{O}_4$

y	A		
	Mo	Mn	W
0	0.09 mV	0.09 mV	0.09 mV
0.1	4.23	4.25	6.80
0.2	5.18	5.58	7.30
0.3	4.72	5.38	7.20
0.4	3.80	5.00	6.50
0.5	2.62	3.48	5.20
0.6	1.53	1.92	3.15
0.7	0.82	0.91	1.42
0.8	0.40	0.50	0.52
0.9	0.20	0.20	0.20
1.0	0	0	0

同表から明らかなように、Bの置換割合 y を0.2(20 mol%)近傍に設定したとき、すなわちCrの位置をBによって20 mol%置換したとき、光起電力は最大値を示し、この値はWで7.30 mV/cm

cd、Mn で 5.5 8 mV/cd 及び Mo で 5.1 8 mV/cd に達した。これらの値は従来の値に比較して数 10 倍となっている。

実施例 3

実施例 1 と同様にして、 PbO 、 Cr_2O_3 及び、酸化物として WO_3 、 MnO_3 及び MoO_3 を用い、それぞれ $Pb_2(Cr_{1-y}W_y)O_5$ 、 $Pb_2(Cr_{1-y}Mn_y)O_5$ 及び $Pb_2(Cr_{1-y}Mo_y)O_5$ すなわち一般式 $Pb_2(Cr_{1-y}B_y)O_5$ となる焼結体を形成し、B の置換割合 y (mol%) を数段階に変えた複数種類の光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対して、第 1 実施例と同様にして光起電力を測定したところ第 3 表のような結果が得られた。

(以下余白)

第 3 表
 $Pb_2(Cr_{1-y}B_y)O_5$

y	B		
	Mo	Mn	W
0	0.15 mV	0.15 mV	0.15 mV
0.1	5.13	6.18	7.35
0.2	6.01	6.85	7.82
0.3	5.70	6.81	7.88
0.4	5.23	6.42	7.42
0.5	4.57	5.63	6.47
0.6	3.56	4.38	4.83
0.7	2.29	2.73	3.05
0.8	1.18	1.35	1.57
0.9	0.40	0.40	0.40
1.0	0	0	0

同表から明らかなように、B の置換割合 y を 0.2 ~ 0.3 (20 ~ 30 mol%) に設定したとき、光起電力は最大値を示し、この値は W によって 30 mol% 置換したとき 7.88 mV/cd、Mn 及び Mo

によって 20 mol% 置換したときそれぞれ 6.85 mV/cd 及び 6.01 mV/cd に達した。これらの値は従来の値に比較して数 10 倍となっている。

実施例 4

実施例 1 と同様にして、 PbO 、 Cr_2O_3 及び、酸化物として WO_3 、 MnO_3 及び MoO_3 を用い、それぞれ $Pb_2(Cr_{1-y}W_y)O_5$ 、 $Pb_2(Cr_{1-y}Mn_y)O_5$ 及び $Pb_2(Cr_{1-y}Mo_y)O_5$ すなわち一般式 $Pb_2(Cr_{1-y}B_y)O_5$ となる焼結体を形成し、B の置換割合 y (mol%) を数段階に変えた複数種類の光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対して、第 1 実施例と同様にして光起電力を測定したところ第 4 表のような結果が得られた。

(以下余白)

第 4 表
 $Pb_2(Cr_{1-y}B_y)O_5$

y	B		
	Mo	Mn	W
0	0.06 mV	0.06 mV	0.06 mV
0.1	3.62	4.65	6.58
0.2	4.67	6.12	7.59
0.3	4.20	5.83	7.23
0.4	3.35	5.03	6.31
0.5	2.43	4.95	4.98
0.6	1.62	2.40	3.22
0.7	0.95	1.31	1.48
0.8	0.43	0.45	0.60
0.9	0.10	0.10	0.20
1.0	0	0	0

同表から明らかなように、B の置換割合 y を 0.2 (20 mol%) に設定したとき、光起電力は最大値を示し、この値は W で 7.59 mV/cd、Mn で 6.12 mV/cd 及び Mo で 4.67 mV/cd に達した。こ

これらの値は従来の値に比較して数10倍となって
いる。

各実例において置換元素として用いられたW,
Mn 及びMo の3つの金属元素のうち、いずれの
実施例においてもWを用いた場合に最も大きな光
起電力が得られ、Mn を用いた場合がこれに続い
ている。従って大きな光起電力を得たいときには
置換元素としてWを用いるのが望ましい。

なお、実施例2～4においてBの置換割合yが
0.95 (95 mol%) 以上になると光起電力の発生
はほとんど見られなかった。

焼結体の寸法形状、電極材料などは実施例中で
示した例に限らず任意に選択することができる。
また、鉛とクロムとを含む酸化物の形成手段は特
定の手段に限定されることなく、任意の手段を選
択することができる。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、鉛とクロ
ムとを含む酸化物におけるクロムの位置の一部を
W, Mn 及びMo の少なくとも一種で置換した酸

化物に導電層を形成するようにしたので、大きな
値の光起電力を得ることができる。従って、用途
が拡大され、大きな光起電力を必要とする場合に
も装置全体の小型化を計ることができる。

代理人 弁理士 三澤正義

